



Development of Synthesis Process of Biomass-derived Chemicals by Catalytic Hydrogenolysis

著者	陳 凱幼
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4793号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61650

氏 名	ちん がい よう 陳 凱 幼
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	Development of Synthesis Process of Biomass-derived Chemicals by Catalytic Hydrogenolysis (接触水素化分解反応を用いた バイオマス由来化学品合成プロセスの開発に関する研究)
指 導 教 員	東北大学教授 富重 圭一
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 富重 圭一 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 大井 秀一

論 文 内 容 要 旨

【緒言】近年, 地球温暖化問題等の環境問題や化石資源の枯渇への懸念から化石資源に代わる新たな資源として再生可能資源に注目が集まっている. バイオマスは再生可能資源の中でも唯一の有機性資源であることから, エネルギー利用のみならず, 化学品合成が可能である. またバイオマスの中でも非可食部である木質系バイオマスの有効利用が求められている. 木質系バイオマスはセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンから構成され, 多量の C-O 結合が含まれており, 付加価値が高い化学品に変換するためには選択的な C-O 水素化分解反応が必要である. C-O 結合水素化分解に有効な触媒として, Ir-ReO_x/SiO₂ および Rh-ReO_x/SiO₂ がある. 両触媒ともグリセリン (バイオディーゼル製造の副生成物) の水素化分解によりプロパンジオールの合成に有効である. Rh-ReO_x/SiO₂ を用いた場合は, 1,2-プロパンジオールが主生成物であるに対して, Ir-ReO_x/SiO₂ は, 1,3-プロパンジオールが主生成物になり, グリセリン水溶液反応系において, 文献中一番高い 1,3-プロパンジオール収率を与えた. また, Rh-ReO_x/SiO₂ はテトラヒドロフルフリルアルコール (ヘミセルロースの誘導される物質) から一段階でかつ選択的 1,5-ペンタンジオール (収率 86%) 合成を始めて可能にした. このように Re で修飾した触媒はバイオマスの C-O 結合の水素化分解に有効であることがわかってきている. そこで, 本研究では Re 修飾した金属触媒を用いたバイオマス由来化学品合成プロセスの開発および Ir-ReO_x/SiO₂ 上の水素化分解反応機構の解明を目的とした.

【Re 修飾 Ir/SiO₂ または Rh/C 触媒を用いた OH 基を持つ環状エーテルの選択的水素化分解】ジオールはポリマーの原料として用いられ, 非常に重要な化学品である. 本研究はバイオマスから誘導される化合物の C-O 結合の選択的水素化分解によるジオールの合成を検討した. これまで Rh-ReO_x/SiO₂ 触媒を用いたテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) から選択的 1,5-ペンタンジオール (1,5-PeD) 合成が報告されているが, 他のバイオマス由来ジオール (1,6-ヘキサンジオール (1,6-HxD), 1,3-ブタンジオール (1,3-BuD)) を合成する有効な方法がなく, これらの合

成プロセスの開発が必要である。

THFA またはテトラヒドロピラン-2-メタノール(THPM)の水素化分解反応スキームを Fig. 1 に示す。両環状エーテルに含まれる3種のC-O結合のうちの一つを水素化分解することで

1,5-PeD または、1,6-HxD を生成

し、そして生成したジオールか

ら過水素化分解生成物のモノオールが得られ、さらに水素化分解して、*n*-アルカンが生成する(Fig. 1)。まず Re を修飾した Ir/SiO₂ 触媒を用いた THFA から 1,5-PeD の合成を検討した。Re を Ir/SiO₂ へ添加すると THFA の反応性、1,5-PeD への選択性が大幅に向上し、

Re の最適添加量は Ir とのモル比で 2 となった。Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=2) と Rh 系触媒で最適である Rh-ReO_x/SiO₂ (Re/Rh=0.5) を比較すると、活性および 1,5-PeD への選択性が同等であった (Table 1)。また、他の基質では、THPM の水素化分解では、同等な 1,6-HxD 選択率も得た (Table 1)。これらに対して、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン (3-HTHF) の水素化分解においては、

Ir-ReO_x/SiO₂ の場合は選択的に 1,3-BuD を与えるに対して、Rh-ReO_x/SiO₂ は非選択的であった (Table 1)。触媒性能を評価する Turnover frequency (TOF, 1 活性点あたり、単位時間に反応した分子数) を比較すると、

Ir-ReO_x/SiO₂ は Rh-ReO_x/SiO₂ より高い TOF 値を示し、特に 3-HTHF においては約 4 倍となった (Table 1)。高転化率では、Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒はジオールから過水素化分解物モノオールを生成し、THFA から 1,5-PeD への収率は 82% に留まり、特に THPM から 1,6-HxD は高い収率を得られなかった。そこで、THPM から 1,6-HxD の選択水素化分解において、様々な触媒を検討したところ、Re を修飾した Rh/C は高い活性かつ選択性を示した。1,6-HxD の最高収率は 84% になり、Rh-ReO_x/SiO₂ の 56%、報告されている脱水/加水分解/水素化の多段階ルート of 42% より大幅に向上した。THFA から 1,5-PeD の収率も 94% になった。

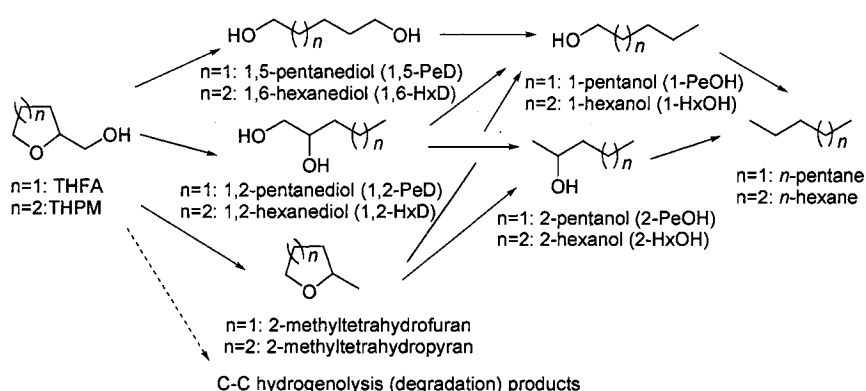


Fig 1. Hydrogeneolysis of THFA or THPM to 1,5-pentanediol or 1,6-hexanediol

Table 1. Hydrogenolysis of related substrates over Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=2) and Rh-ReO_x/SiO₂ (Re/Rh=0.5).

Substrate	Catalyst	Conv./%	Products (Selectivity/%)	TOF/h ⁻¹
THFA ^a			1,5-PeD/1,2-PeD/1-PeOH	
	Ir-ReO _x	58.2	95.8/0/4.0	609
	Rh-ReO _x	53.6	97.3/0/2.5	265
THPM ^b			1,6-HxD/1,2-HxD/1-HxOH	
	Ir-ReO _x	40.4	87.7/0/12.0	186
	Rh-ReO _x	26.0	90.3/0/6.9	56
3-HTHF ^c			1,3-BuD/1,2-BuD/1-BuOH	
	Ir-ReO _x	23.9	81.1/0/7.0	96
	Rh-ReO _x	17.5	26.4/17.2/24.9	28

Reaction conditions: 8 MPa H₂, 373 K, substrate 1 g, H₂O 4 g, catalyst 150 mg, ^a2 h, ^b4 h, ^c6 h. PeD=pentanediol, PeOH=pentanol, HxD=hexanediol, HxOH=hexanol, BuD=butanediol, BuOH=butanol.

【Ir-ReO_x/SiO₂上の反応機構解明】反応機構を解明するため、THFA、3-HTHF および cis-1,2-シクロヘキサンジオール(cis-1,2-CHD)の反応速度の反応基質濃度および水素圧力に関する依存性の実験を行い、反応基質濃度および水素圧力に関する反応次数を求めた(Table 2). 反応基質濃度に対しては、THFA は、ゼロ次であり、報告されているグリセリンの結果と同様であった。3-HTHF および cis-1,2-CHD は反応基質に対して 0.5 次であった。一級 OH 基を持つ THFA のゼロ次は触媒表面への基質の吸着が二級 OH 基より一級 OH 基のほうが強く、また基質と水素分子の吸着サイトが異なることを示唆している。水素圧力に対して、THFA および 3-HTHF は報告されているグリセリンと同様約 1 次であった。一方 cis-1,2-CHD では、水素圧力に対して-0.5 次を与えた。負の次数から、

Table 2. Reaction orders in related substrate hydrogenolysis over Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=2).

Substrate	Reaction order	
	Substrate concentration	H ₂ pressure
THFA	0.0	1.0
3-HTHF	0.5	1.3
cis-1,2-CHD	0.5	-0.5

THFA などの基質との反応機構と異なり、脱水素反応が関わっていることが示唆される。触媒構造の解析から、Ir-ReO_x/SiO₂は Ir 金属微粒子表面に Re の三次元的な酸化物クラスターが部分的に覆っている構造で、Ir と ReO_xの界面が活性点と考えられている。Cis-1,2-CHD 以外の多くの基質での反応は水素に対して 1 次であることを踏まえると、ReO_xと基質が相互作用し、境界面の Ir で水素が不均等解離により活性化するものと考えられる。そこで、基質と触媒表面上の ReO_xとの相互作用で、吸着 Re アルコキシドが生成した場合のコンフォメーションを Fig. 2 に示す。

THFA と 3-HTHF は、いずれもアルコキシドの Re-O-C 結合の位置に対して、アンチのコンフォメーションをとる構造を与えることができる。一方で、cis-1,2-CHD はアンチの位置をとることができない。水素化分解される C-O 結合がアンチの位置をとれ

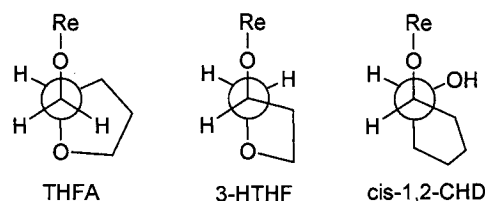


Fig2. 基質の Re アルコキシドのコンフォメーション

るかどうかで反応機構が大きく変化していると考えられる。そこで、Ir-ReO_x/SiO₂上 THFA および 3-HTHF の反応機構は Ir 上の吸着 H が S_N2 で HO-C-C-O-で OH 基が結合した炭素原子を攻撃する直接水素化分解ルートであり、cis-1,2-CHD は脱水素+脱水+水素化の多段階ルートであると考えている。

【Ir-ReO_x/SiO₂を用いた糖類から n-アルカンの合成】n-アルカンは燃料または化成品の原料として用いられている。バイオマス由来の合成が注目されている。先行研究では Pt または Ni と固体酸を組み合わせた触媒を用いたソルビトールから n-ヘキサンの合成がある。しかし、触媒性能が低いため、高温で反応を行う必要があり、cracking または異性化が進行して n-ヘキサンの収率が 70%以下に留まった。本研究は C-O 水素化分解に高性能な Ir-ReO_x/SiO₂と脱水に有効な H-ZSM-5 を組み合わせた触媒を用い様々な糖類から n-アルカンの合成を検討した。まずソルビトールの水素化分解において、Rh-ReO_x/SiO₂, Ru/C, Ni, Pt/C と比べて、Ir-ReO_x/SiO₂触媒は高活性で、

cracking 反応を抑制した。

Ir-ReO_x/SiO₂ を用いた様々な糖類の反応を行った (Table 3)。ソルビトール, グルコース, セロビオース, マルトトリオース, マルトペンタオースから *n*-ヘキサンを収率約 95% で合成できた。セルロースでは, 413 K, 24 h において転化率が非常に低かった (<5%)。セルロースは水に不溶で加水分解しにくいと考えられる。そのため, 物理的に粉砕して得られた非結晶性セルロースを用い, 463 K で反応を行ったところ, *n*-ヘキサン

を 83% の収率で合成できた。反応初期では, グルコースからソルビトールの生成, セロビオース, マルトトリオース, マルトペンタオースおよびセルロースから対応する糖アルコールまたはグルコースの生成が観測された。これらの水素化や加水分解は水素化分解に比べて速いことがわかる。また 433 K でセロビオース反応の再利用実験の結果から *n*-ヘキサンの収率が 90% で維持した。生成したアルカンはドデカン相を水から分離することで容易に回収でき, 分離後基質とドデカンを加えて, Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒は繰り返し使用可能であった。

【結言】Re を修飾した Ir/SiO₂ および Rh/C 触媒は選択的に C-O 結合を水素化分解し, 水溶液中バイオマスから高い収率でジオールを合成できた。また, Ir-ReO_x/SiO₂ を用いた糖類の完全水素化分解から高収率の *n*-アルカンも得た。本研究は金属と金属酸化物を組み合わせた触媒を利用して, 温度と時間などを含む反応条件をコントロールすることで, C-C 結合切断を抑制しつつ選択的にまたは完全に C-O 結合を水素化分解し, バイオマス由来化学品を高収率で得ることに成功した。

Table 3. Hydrogenolysis of sugars over Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=1) with H-ZSM-5.

Substrate	<i>t</i> /h	Conv. /%	Products (Yield/%)		
			<i>n</i> -hexane alkanes	other hexanes	C1~C5 hexanes
sorbitol	72	>99.9	95.3 2.9		0.7
glucose	84	>99.9	94.4 3.0		0.8
cellobiose	108	>99.9	94.8 3.3		0.8
maltotriose	108	>99.9	94.0 3.6		0.9
maltopentaose	108	>99.9	94.0 3.6		0.9
cellulose (milled) ^a	24	>99.9	83.0 12.4		3.8

Reaction conditions: 8 MPa H₂, 413 K (^a463 K), substrate 1 g (^a0.5 g), H₂O 4 g (^a9.5 g), *n*-dodecane 4 ml, catalyst 150 mg (^aRe/Ir=2), H-ZSM-5 60 mg.

論文審査結果の要旨

陳凱幼君は、バイオマスに由来する含酸素化合物の C-O 水素化分解反応触媒系の開発を行い、部分水素化によりジオール類の合成、完全水素化によりナフサ相当炭化水素の合成に成功した。さらに、複数の反応ルートが存在する反応機構の全体像を解明した。

バイオマスは、再生可能資源の中でも唯一の有機性資源であることから、石油代替の有用化成品合成の原料としての利用が想定されている。長鎖成分が多く酸素量が少ない石油資源とは異なり、バイオマスに由来する化合物の多くは炭素鎖長 3~6 と化成品と同程度で酸素を多く含む。そのため石油化学とは異なり炭素鎖を維持したまま C-O 結合を切断する反応系が必要である。近年 Re で修飾した貴金属触媒がこの反応に有効であることがわかってきたが、グリセリン・テトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) 等の限られた基質に対してしか成功しておらず、広範な基質に対する系統的な研究はなされていなかった。そこで本研究では Re 修飾貴金属触媒による水素化分解反応の全体像を明らかにし、バイオマスからの有用化成品合成の分野に貢献することを目的としている。

具体的には、Re 修飾 Rh 触媒が有効と報告された THFA から 1,5-ペンタンジオールへの選択水素化分解反応において、基質を環状エーテル類全般に拡張し、テトラヒドロピラン-2-メタノール (THPM)、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン(3-HTHF)からそれぞれ 1,6-ヘキサンジオール、1,3-ブタンジオールを高選択的に得ることに成功した。目的物の過水素化分解が選択率低下を引き起こしやすい THFA・THPM 基質では Re 修飾 Rh 触媒が有効で特に炭素担体で高収率が得られること、基質から目的物への選択性が低くなりやすい 3-HTHF 基質ではシリカに担持した Re 修飾 Ir 触媒が有効であることを示した。低転化率での位置選択性に優れる Re 修飾 Ir 触媒について、速度論を利用して反応機構の解明を行った。水素圧力に対して THFA や 3-HTHF といった基質ではグリセリンや THFA 基質と同様 1 次の反応速度となり、触媒上の水素種が吸着した基質を攻撃する直接水素化分解で進行することを示した。一方 cis-1,2-シクロヘキサンジオール基質では水素圧力に対して負の次数となり、コンフォメーションを考慮して水素化分解される C-O 結合のアンチの位置からの攻撃ができない基質では直接水素化分解は進行せず、脱水素+脱水+水素化のような多段階ルートで水素化分解が進行することを示した。さらに、Re 修飾 Ir 触媒で部分水素化分解より高温の条件を適用することで糖および糖アルコールの完全 C-O 水素化分解によりアルカンを得ることに成功した。各段階を個々に検討し、2 級 1 価アルコールからアルカンへの水素化分解が比較的困難であること、そして固体酸の添加により脱水+水素化ルートを進行させこの段階を加速させることが可能であることを示した。さらに、水/ドデカン 2 相系溶媒の利用により、生成した炭化水素のみをドデカン相に溶け込ませて容易に分離回収し触媒を再使用可能な反応系を開発した。

以上、バイオマス変換に関連する触媒化学の分野で顕著な業績を挙げていると評価できる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。